

POLYESTER POLYMERIZATION CATALYST, POLYESTER MANUFACTURED BY USING CATALYST AND METHOD FOR MANUFACTURING POLYESTER

Patent Number: JP2001163964

Publication date: 2001-06-19

Inventor(s): NAKAJIMA TAKAHIRO; KUWATA MITSUHIRO; TSUKAMOTO KENICHI; MORIYAMA NOBUO; GYOBU SHOICHI

Applicant(s): TOYOB0 CO LTD

Requested
Patent: JP2001163964

Application
Number: JP20000297128 20000928

Priority Number
(s):

IPC Classification: C08G63/82

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel catalyst for a polycondensation reaction other than an antimony compound and a polyester manufactured by using the catalyst.

SOLUTION: A novel catalyst composed of an aluminum compound and a phenol-based compound is used as a catalyst for a polycondensation reaction in manufacturing a polyester. In order to enhance the catalytic activity it is preferable to co-use one or more phosphorous compounds selected from the group consisting of a phosphonic acid-based compound, a phosphinic acid-based compound, a phosphinic oxide-based compound, a phosphonous acid-based compound, a phosphinous acid-based compound, a phosphine-based compound and the like. It is further preferable to make an alkali metal-based compound and an alkaline earth metal-based compound co-exist in the catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-163964

(P2001-163964A)

(43)公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

マーク(参考)

C 0 8 G 63/82

C 0 8 G 63/82

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-297128(P2000-297128)

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

(22)出願日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(31)優先権主張番号 特願平11-277394

(72)発明者 中嶋 孝宏

(32)優先日 平成11年9月29日 (1999.9.29)

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(72)発明者 桑田 光啓

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 塚本 健一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 アンチモン化合物以外の新規の重総合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供する。

【解決手段】 ポリエステルを製造するに際し、重総合触媒として、アルミニウム化合物とフェノール系化合物とからなる新規の触媒を使用する。更に、触媒活性を向上する為には、リン化合物の併用が望ましい。リン化合物としては、ホスホン酸系、ホスフィン酸系、ホスフィンオキサイド系、亜ホスホン酸系、亜ホスフィン酸系、ホスフィン系等の化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物である。又、アルカリ金属系並びにアルカリ土類金属系化合物の共存する事が更に望ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム化合物とフェノール系化合物とからなるポリエステル重合触媒。

【請求項2】リン化合物を用いることを特徴とする請求項1記載のポリエステル重合触媒。

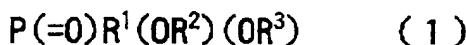
【請求項3】リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物である請求項2記載のポリエステル重合触媒。

【請求項4】リン化合物が、一種または二種以上のホスホン酸系化合物である請求項2記載のポリエステル重合触媒。

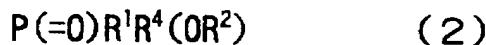
【請求項5】リン化合物が、芳香環構造を有する化合物であることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

【請求項6】リン化合物が、下記一般式(1)～(3)で表される化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上である請求項2記載のポリエステル重合触媒。

【化1】



【化2】



【化3】



(式(1)～(3)中、R¹, R⁴, R⁵, R⁶はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R², R³はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は脂環構造や芳香環構造を含んでいてよい。)

【請求項7】R¹, R⁴, R⁵, R⁶が芳香環構造を有する基である請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【請求項8】アルカリ金属及びそれらの化合物並びにアルカリ土類金属及びそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上を共存することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項10】ポリエステルを製造する際に、請求項1～8のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項11】ポリエステルを製造する際に、アンチモ

ン化合物をアンチモン原子としてポリエステルに対して50ppm以下の量で添加することを特徴とする請求項10記載のポリエステルの製造方法。

【請求項12】ポリエステルを製造する際に、ゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子としてポリエステルに対して20ppm以下の量で添加することを特徴とする請求項10記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略す)は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

【0003】PETは、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造し、これを高温、真空中で触媒を用いて重締合することで得られる。重締合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重締合時に金属アンチモンが析出するため、PETに黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないか極少量のみ含むポリエステルが望まれている。

【0004】重締合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重締合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重締合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重締合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

【0005】三酸化アンチモンの代わりとなる重締合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されてい

るが、これを用いて製造された PET は著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

【0006】このような、テトラアルコキシチタネットを重総合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネットをコバルト塩およびカルシウム塩と一緒に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重総合触媒としてテトラアルコキシチタネットをコバルト化合物と一緒に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの提案では、テトラアルコキシチタネットを重総合触媒として用いたときの PET の着色は低減されるものの、一方 PET の熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0007】三酸化アンチモンの代わりとなる重総合触媒でかつ、テトラアルコキシチタネットを用いたときのような問題点を克服する重総合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ漏出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。

【0008】アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重総合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えず、しかもアルミニウム化合物を触媒として用いて長時間をして重合したポリエステルは熱安定性に劣るという問題点があった。

【0009】一般に、フェノール系化合物は酸化防止剤としてよく知られており、ポリエステルの熱分解を抑制することができることが知られている。フェノール系化合物はこのように熱分解を抑制することはできるが、フェノール系化合物がポリエステルの重合を大きく促進することは知られていない。実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物またはチタン化合物あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルを重合する際に、フェノール系化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されること認められない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重総合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の筆者らは、アルミニウム化合物を触媒として用いて重合したポリエス

テルの熱安定性を向上する目的で重合時に各種酸化防止剤の添加効果を検討したところ、アルミニウム化合物にフェノール系化合物を組み合わせることによって、ポリエステルの熱安定性が向上するとともに、もともと触媒活性に劣るアルミニウム化合物が重総合触媒として十分な活性をもつようになることを見いだし本発明に到達した。本発明の重総合触媒を用いると、アンチモン化合物を用いない品質に優れたポリエステルを得ることができる。

【0012】すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウム化合物とフェノール系化合物とからなるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重総合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。本発明の重総合触媒は、アルミニウム化合物とフェノール系化合物とからなるポリエステル重合触媒である。

【0014】本発明の重総合触媒を構成するアルミニウム化合物としては特に限定はされないが、例えば、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、碁酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムn-プロポキサイド、アルミニウムiso-プロポキサイド、アルミニウムn-ブロキサイド、アルミニウムセトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジiso-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウム、金属アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

【0015】本発明のアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カル

ボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 5×10^{-7} ～0.01モルが好ましく、更に好ましくは 1×10^{-6} ～0.005モルである。

【0016】本発明の重結合触媒を構成するフェノール系化合物としては、フェノール構造を有する化合物であれば特に限定はされないが、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-オクチル-4-n-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、2-イソアプロピル-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-2-エチル-6-tert-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-tert-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4,4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメート]メタン、ビス[(3,3-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチリックアシッド)グリコールエステル、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2'-オキザミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,2-ビス[4-(2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシンナモイルオキシ))エトキシフェニル]プロパン、 β -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ

ロキシフェニル)プロピオニ酸アルキルエステル、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ- α -トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)]プロピオネート、1,1,3-トリス[2-メチル-4-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタンなどを挙げることができる。これらは、同時に二種以上を併用することもできる。これらのうち、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。

【0017】これらのフェノール系化合物をポリエステルの重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

【0018】本発明のフェノール系化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 5×10^{-7} ～0.01モルが好ましく、更に好ましくは 1×10^{-6} ～0.005モルである。

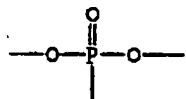
【0019】本発明の重結合触媒であるアルミニウム化合物およびフェノール系化合物に加えて、一種もしくは二種以上のリン化合物を共存することにより、触媒活性をさらに向上することができる所以好ましい。

【0020】本発明のリン化合物としては特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0021】本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(4)～(9)で表される構造を有する化合物のことを言う。

【0022】

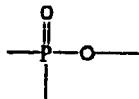
【化4】



(4)

【0023】

【化5】



(5)

【0024】

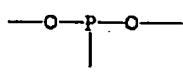
【化6】



(6)

【0025】

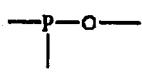
【化7】



(7)

【0026】

【化8】



(8)

【0027】

【化9】



(9)

【0028】本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。本発明のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

【0029】上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0030】また、本発明のリン化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物を用いると特に触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

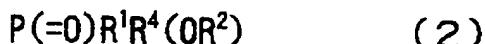
【0031】

【化10】



【0032】

【化11】



【0033】

【化12】



【0034】(式(1)～(3)中、 R^1, R^4, R^5, R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0035】本発明のリン化合物としては、上記式(1)～(3)中、 R^1, R^4, R^5, R^6 が芳香環構造を有する基である化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。また、本発明のリン化合物としては、上記式(1)～(3)中、式(1)で表される化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0036】本発明のリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

【0037】本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

【0038】本発明の重締合触媒であるアルミニウム化合物およびフェノール系化合物に加えて、アルカリ金属及びそれらの化合物並びにアルカリ土類金属及びそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属または金属化合物を共存することにより、触媒活性をさらに向上することができる。これらに加えて、上記したようなリン化合物を添加することにより、触媒活性をより大きく向上することができる。

好ましい。

【0039】アルカリ金属及びそれらの化合物並びにアルカリ土類金属及びそれらの化合物としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の他に、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらの金属のキ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、藤酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、isoproポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネットなどのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。これらのアルカリ金属及びそれらの化合物並びにアルカリ土類金属及びそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる。さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属及びそれらの化合物並びにアルカリ土類金属及びそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、とくにアルカリ金属及びアルカリ土類金属の酢酸塩が好ましい。

【0040】これらアルカリ金属及びそれらの化合物並びにアルカリ土類金属及びそれらの化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 1×10^{-6} ~0.1モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは 5×10^{-6} ~0.05モルの範囲であることである。

【0041】本発明によるポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重締合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重締合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0042】本発明の触媒は、重締合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりもしくはこれらの触媒と共に本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

【0043】本発明の重締合触媒の添加時期は、重締合反応の開始直前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。とくに、アルミニウム化合物は重締合反応の開始直前に添加することが好ましい。

【0044】本発明の重締合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム化合物とフェノール系化合物とを予めニート状もしくはエチレングリコールなどの溶媒中で混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、アルミニウム化合物とフェノール系化合物を同じ添加時期に添加してもよいし、これらを別々の添加時期に添加してもよい。また、アルミニウム化合物とフェノール系化合物と、リン化合物および/またはアルカリ金属及びそれらの化合物並びにアルカリ土類金属及びそれらの化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、これらを同じ添加時期に添加してもよいし、これらを別々の添加時期に添加してもよい。

【0045】本発明の重合触媒を用いてポリエステルを重合する際には、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を併用してもよい。ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として 50 ppm 以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは 30 ppm 以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を 50 ppm 以上にすると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子とし

て20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にするとコスト的に不利となるため好ましくない。

【0046】本発明で用いられるアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0047】また、本発明の重合触媒はチタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒をポリエステルの熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させることが可能である。

【0048】本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものという。

【0049】ジカルボン酸としては、蔥酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコニン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0050】これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン

酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0051】グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好ましい。

【0052】これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0053】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0054】環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-プロピオラクトン、δ-バレラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0055】また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフ

イン酸、(2-カルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフィン酸メチル、[2-(β -ヒドロキシエトキカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシエチル)ジメチルホスフィンオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

【0056】多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0057】本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0058】本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0059】本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ベンタングリオール、ネオベンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-

シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

【0060】本発明のポリエステルには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体以外の酸成分として蔥酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペニタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3'-4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むことができる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ醋酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むことができる。また、 α -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むことができる。

【0061】本発明のポリエステルには、アルキレングリコール以外のグリコール成分として、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,

4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(ρ-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(ρ-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(ρ-ヒドロキシフェニル)メタン、1、2-ビス(ρ-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコールなどを共重合成分として含むことができる。

【0062】また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフイン酸、(2-カルボキシルエチル)フェニルホスフイン酸、(2-メトキシカルボキシルエチル)フェニルホスフイン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフイン酸メチル、[2-(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフイン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシエチル)ジメチルホスフインオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることができるものである。

【0063】本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、ポリプロビレンテレフタート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタート)、ポリエチレンナフタート、ポリブチレンナフタート、ポリプロビレンナフタートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタートおよびこの共重合体が特に好ましい。

【0064】本発明のポリエステル中にはリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤や芳香族アミン系等の酸化防止剤を含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによってポリエステルの熱安定性を高めることなどができる。リン系安定剤としては、リン酸ならびにトリメチルホスフェート等のリン酸エステル、亜リン酸、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステルなどが挙げられる。

【0065】本発明のポリエステル中には、コバルト化合物等の青み付け剤、有機系、無機系、および有機金属系のトナー、ならびに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによつ

て、ポリエステルの黄み等の着色を抑えることができる。

【0066】本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの固有粘度(IV)は次のようにして測定した。フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの6/4混合溶媒(重量比)を用いて、温度30°Cで測定した。

【0068】(実施例1)ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタートに対し、触媒として、塩化アルミニウムの3g/1エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウムとして0.015mol%加え、次いで1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(フェノール系化合物A)をポリエステル中の酸成分に対して0.025mol%加えて、常圧にて245°Cで10分間攪拌した。次いで50分を要して275°Cまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1mmHgとしてさらに同温同圧で3時間重締合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0069】(実施例2~8および比較例1~2)触媒を変更したこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。表中、フェノール系化合物Aとは1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、フェノール系化合物Bとはテトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、フェノール系化合物Cとはチオジエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]のことをそれぞれ指す。金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。

【0070】(比較例3)触媒として、三酸化アンチモンをアンチモン原子としてポリエステル中の酸成分に対して0.05mol%添加して、実施例1と同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0071】(比較例4)触媒として、三酸化アンチモンをアンチモン原子としてポリエステル中の酸成分に対して0.05mol%添加して、次いで1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(フェノール系化合物A)をポリエステル中の酸成分に対して0.025mol%加えて、実施例1と同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0072】本発明のフェノール系化合物をアンチモン

化合物と共に用いても、アンチモン化合物の触媒活性は影響を受けないが、該フェノール系化合物を本発明のアルミニウム化合物と共に用いると、もともと触媒活性に劣っていたアルミニウム化合物の触媒活性が大

幅に向上し、アンチモン化合物と同等の触媒活性をもつようになる。

【0073】

【表1】

	触媒	添加量	IV(dLg ⁻¹)
実施例1	塩化アルミニウム	0.015mol%	
	フェノール系化合物A	0.025mol%	0.52
実施例2	水酸化塩化アルミニウム	0.01mol%	
	フェノール系化合物B	0.02mol%	
	酢酸ナトリウム	0.01mol%	0.64
実施例3	アルミニウムアセチルアセトネット	0.02mol%	
	フェノール系化合物A	0.02mol%	
	酢酸リチウム	0.005mol%	0.63
実施例4	酢酸アルミニウム	0.015mol%	
	フェノール系化合物C	0.03mol%	
	ベンジルホスホン酸ジエチル	0.03mol%	0.66
実施例5	水酸化アルミニウム	0.01mol%	
	フェノール系化合物B	0.015mol%	
	酢酸マグネシウム	0.005mol%	
	ベンジルホスホン酸ジエチル	0.02mol%	0.68
実施例6	塩化アルミニウム	0.01mol%	
	フェノール系化合物A	0.01mol%	
	酢酸リチウム	0.005mol%	
	三酸化アンチモン	0.005mol%	0.65
実施例7	酢酸アルミニウム	0.015mol%	
	フェノール系化合物B	0.02mol%	
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.025mol%	
	二酸化ゲルマニウム	0.001mol%	0.66
実施例8	アルミニウムアセチルアセトネット	0.02mol%	
	フェノール系化合物A	0.02mol%	
	酢酸ナトリウム	0.01mol%	
	ベンジルホスホン酸ジエチル	0.02mol%	0.69
比較例1	塩化アルミニウム	0.015mol%	0.31
比較例2	フェノール系化合物A	0.025mol%	0.25
比較例3	三酸化アンチモン	0.05mol%	0.67
比較例4	三酸化アンチモン	0.05mol%	
	フェノール系化合物A	0.025mol%	0.67

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重複合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法が提供され

る。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 森山暢夫

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 形舞祥一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内